

# Thin, silicon-contg. organic layers prodn. - by irradiation of organo-silane(s)-alkoxy:silane(s) or -siloxane(s) with pulsed laser light of specified wavelength, pulse length, frequency and energy

Patent Number: DE4126759  
 Publication date: 1993-02-18  
 Inventor(s): HOFFMANN KLAUS-WERNER DIPL ING (DE); ROTH WOLFGANG DIPL CHEM DR (DE)  
 Applicant(s): SIEMENS AG (DE)  
 Requested Patent: DE4126759  
 Application Number: DE19914126759 19910813  
 Priority Number(s): DE19914126759 19910813  
 IPC Classification: C09D183/00; C23C16/30; C23C16/48  
 EC Classification: C09D4/00+C08G77/00; C09D4/00+C08G77/04; C23C16/40B; C23C16/48F  
 Equivalents:

## Abstract

Prodn. of thin Si-contg. organic layers on a substrate from the gas phase involves the photochemical reaction of organo-silanes, -alkoxysilanes or -siloxanes (I) in an inert atmos. under reduced pressure, by irradiation with one or more pulses of pulsed laser light with wavelength below 400 nm, pulse length 10 ps-1 ms, pulse frequency 1-300 Hz and mean energy density at least 1 mJ/cm<sup>2</sup>.

(I) are silanes of formula (R')<sub>n</sub>SiR<sub>a</sub>-n (with R = H, Me, vinyl or -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>X (with X = OH, NH<sub>2</sub>, COOH or glycidyl; R' = Ph; n = 1, 2 or 3), alkoxysilanes of formula (R')<sub>n</sub>Si(OR)<sub>4</sub> contg. at least one Ph gp. (with R = Me, Et or Ph; R' = H, Me, Et, vinyl, Ph or -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>X (with X as above); n = 1, 2 or 3) or siloxanes of formula R'<sub>2</sub>R-SiO-(SiR<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-(SiRR'O)<sub>n</sub>-SiR<sub>2</sub>R' (with R = Me; R' = Me or Ph; n, m = 0 or above); reaction is carried out in argon at below 10 mbar, using pulsed laser light of wavelength 190-300 nm, in a direction mainly parallel to the substrate, pref. through a mask.

USE/ADVANTAGE - The thin layers obtd. are useful as membrane layers for sensor technology (claimed). Provides a LCVD process for the prodn. of smooth, thin, transparent, colourless Si-contg. layers without using sensitizers (contrast prior-art liq.-phase processes which give thick layers and require spin-coating, and gas-base processes which require sensitizers such as Hg and give brownish, semi-transparent coatings). Other applications include surface coatings for implantable electrodes, dielectric layers for semiconductor components. etc

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Description

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung dünner siliciumhaltiger organischer Schichten aus der Gasphase auf einem Substrat.

Zur Herstellung sowohl von anorganischen als auch von organischen Schichten finden siliciumorganische Verbindungen vielfältig Verwendung. Die Herstellung dieser Schichten kann in flüssiger Phase oder aus der Gasphase erfolgen.

Zur Erzeugung anorganischer Schichten aus der Gasphase dienen thermische und photochemische CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapor Deposition), wobei Silane und Alkoxysilane eingesetzt werden. In oxidierender Atmosphäre (O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O) werden dabei Schichten aus Siliciumdioxid erhalten, in

reduzierender Atmosphäre ( $\text{NH}_3$  oder  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) Schichten aus Siliciumnitrid (siehe dazu beispielsweise: "Applied Surface Science", Vol. 36 (1989), Seiten 141 bis 149, bzw. "J. Electrochem. Soc.", Vol. 119 (1972), Seiten 372 bis 376). Derartige Schichten finden in der Elektronik und Mikroelektronik Anwendung.

Zur Erzeugung organischer Schichten aus der Flüssigphase werden ungesättigte Siloxane nach thermischen oder photochemischen Verfahren polymerisiert (siehe dazu beispielsweise: "Adhäsion", 29. Jahrg. (1985), Nr. 10, Seiten 28 bis 35, sowie "Plaste und Kautschuk", 34. Jahrg. (1987), Nr. 5, Seiten 183 bis 190); technische Anwendung findet die Hydrolyse von Alkoxysilanen. Aus der Gasphase werden organische Schichten, ausgehend von Siloxanen, durch Plasmapolymerisation erhalten, wobei beispielsweise Hexamethyltricyclosiloxan oder Hexamethyldisiloxan eingesetzt wird (siehe dazu: "J. Appl. Polym. Sci.", Vol. 38 (1989), Seiten 605 bis 618); dieser Prozess wird jedoch als wenig selektiv und schlecht reproduzierbar beschrieben. Bekannt ist auch die photochemische Erzeugung von Schichten, ausgehend von Diphenylsilan und Methylphenylsilan, aus der Gasphase mittels einer Quecksilber-Niederdrucklampe (siehe dazu: "Polymer Preprints", Vol. 28 (1987), Seiten 332 und 333). Hierbei ist zum Teil Quecksilber als Sensibilisator erforderlich, ausserdem sind die erhaltenen Polymerfilme bräunlich gefärbt und lediglich semitransparent.

Aus der EP-A2-03 53 583 ist ein Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten auf Siliconbasis durch Photohärtung von Organosiloxanen bekannt. Dabei werden nicht-funktionalisierte Organosiloxane mit Alkylgruppen oder Alkyl- und Arylgruppen photochemisch mittels Impulslaserstrahlung polymerisiert und/oder vernetzt. Dieses Verfahren verläuft jedoch lediglich in der Flüssigphase, die Organosiloxane werden dazu mittels Spin-coating auf ein Substrat aufgebracht. Von Nachteil ist ferner, dass hierbei Schichten in guter Qualität nur mit Schichtdicken  $> 1 \mu\text{m}$  hergestellt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art in der Weise auszugestalten, dass dünne siliciumhaltige organische Schichten hergestellt werden können, die glatt, transparent und farblos sind, wobei keine Sensibilisatoren verwendet werden sollen.

Dies wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass organische Reste enthaltende Silane, Alkoxysilane oder Siloxane in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck mittels Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge  $< 400 \text{ nm}$  einer photochemischen Reaktion unterworfen werden, wobei die Impulsdauer 10 ps bis 1 ms, die Impulsfrequenz 1 bis 300 Hz und die mittlere Energiedichte mindestens  $1 \text{ mJ/cm}^2$  beträgt und die Bestrahlung mit einem oder mehreren Impulsen erfolgt.

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt die laserinduzierte Herstellung dünner und dünnster vernetzter Schichten mit Schichtdicken im nm-Bereich, d. h.  $< 1 \mu\text{m}$ . Die Herstellung dieser Schichten erfolgt aus der Gasphase mittels eines sogenannten LCVD-Prozesses (LCVD = Laser CVD), wobei Silane, Alkoxysilane und Siloxane als Ausgangsmaterialien dienen. Die siliciumhaltigen organischen Schichten werden auf einem Substrat abgeschieden, insbesondere auf Silicium- und Quarzsubstraten.

Die beim erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Siliciumverbindungen enthalten organische Reste. Die Silane und die Alkoxysilane weisen dabei wenigstens einen Phenylrest auf, bei den Siloxanen können auch lediglich Alkylreste vorhanden sein.

Im allgemeinen werden beim erfindungsgemässen Verfahren folgende Verbindungen eingesetzt:

- Silane der Struktur  $\text{R}_n \text{SiR}_4-n$ ,  
mit  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $(\text{CH}_2)_3\text{-X}$  ( $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  oder Glycidyl),  $\text{R}_{\text{min}}=\text{C}_6\text{H}_5$  und  $n=1, 2$  oder  $3$ ;
- Alkoxysilane der Struktur  $\text{R}_n \text{Si}(\text{OR})_4-n$ ,  
mit  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_{\text{min}}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{-X}$  ( $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  oder Glycidyl) oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $n=1, 2$  oder  $3$ ,  
wobei wenigstens ein Phenylrest ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) vorhanden ist;
- Siloxane der Struktur

mit  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_{\text{min}}=\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $m$  bzw.  $n \geq 0$ .

Beispielhaft seien folgende Verbindungen genannt:

- Silane: Phenyldimethylsilan, Phenyltrimethylsilan;
- Alkoxysilane: Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylvinyl-diethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan;
- Siloxane: Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), wie Dimethyl-phenylmethyldisiloxan-Copolymer.

Die Ausgangsmaterialien, die im allgemeinen flüssig sind, gelangen aufgrund ihres Dampfdruckes oder mit Hilfe eines Trägergasstromes, wie Argon, in eine Reaktionskammer, wo die photochemische Reaktion durchgeführt wird. Diese Reaktion erfolgt durch gepulste Laserstrahlung bei einer Wellenlänge  $< 400$  nm, vorzugsweise bei einer Wellenlänge zwischen 190 und 300 nm. Zur Bestrahlung wird insbesondere ein ArF-Excimerlaser eingesetzt. Die mittlere Energiedichte beträgt beim erfindungsgemässen Verfahren im allgemeinen bis zu 200 mJ/cm.

Die Führung des Laserstrahls erfolgt vorteilhaft im wesentlichen parallel zum Substrat; hierbei werden flächige Abscheidungen erhalten. Die Laserbestrahlung kann aber auch schräg oder senkrecht zum Substrat erfolgen, wobei dann lokale Abscheidungen möglich sind. Bei einem senkrechten Lichteinfall kann vorteilhaft auch durch eine Maske bestrahlt werden. In diesem Fall werden dann strukturierte Schichten erhalten. Derartige Schichten können beispielsweise aber auch mittels Laserablat hergestellt werden.

Die photochemische Reaktion selbst erfolgt in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck. Als Inertgas dient dabei vorteilhaft Argon, und die Reaktion wird vorzugsweise bei einem Druck  $< 10$  mbar durchgeführt; allgemein beträgt der Druck  $< 100$  mbar. Die Substrattemperatur bei der Abscheidung der Schichten liegt im allgemeinen zwischen Raumtemperatur und 300 DEG C.

Beim erfindungsgemässen Verfahren erfolgt durch den LCVD-Prozess ein Aufbau siliciumhaltiger organischer Schichten in Form eines Siliconnetzwerkes. Dabei bleiben die an die Siliciumatome gebundenen organischen Gruppen der Ausgangsmaterialien gezielt erhalten. Im Gegensatz dazu werden bei der Herstellung anorganischer Siliciumschichten, wie  $\text{SiO}_2$ , die eingesetzten Siliciumverbindungen zersetzt, d. h. die an die Siliciumatome gebundenen organischen Gruppen werden abgespalten.

Das Wachstum der auf dem Substrat aufwachsenden Schichten, das mit einer submonomolekularen Belegung beginnt, kann durch Reflektivitätsmessungen verfolgt werden, wobei mittels Ellipsometrie d Wachstumsrate und der Brechungsindex bestimmt werden können. Die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten erfolgt mittels IR- und UV-Spektroskopie. Die IR-Spektren zeigen dabei eine von der Substrattemperatur abhängige Lage und Form der Banden der Si-O- und C-H-Schwingungen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten dünnen Schichten können vorteilhaft als Membranschichten für die Sensorik verwendet werden. Ferner können diese Schichten als Oberflächenbeschichtung für implantierbare Elektroden dienen sowie als dielektrische Schichten, wie Passivier- und/oder Isolierschichten für Halbleiterbauelemente und elektronische Schaltungen.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

##### Bestrahlung eines Silans

##### Phenyltrimethylsilan der Struktur

wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 10 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht parallel zum Substrat, wobei der Fokus - in Strahlrichtung gesehen - kurz vor oder nach dem Substrat liegt. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193$  nm), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20$  Hz, mittlere Energie  $E = 10$  mJ, Pulsdauer  $t_1 = 23$  ns, Bestrahlungsdauer  $t_2 = 36$  min. Die Abscheidung erfolgt auf einem Siliciumsubstrat bei einer Substrattemperatur von 150 DEG C.

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 102 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,565 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,490).

## Beispiel 2

### Bestrahlung eines Alkoxysilans

#### Phenylmethyldimethoxysilan der Struktur

wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 5 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht senkrecht zum Substrat. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20 \text{ Hz}$ , mittlere Energiedichte  $E = 30 \text{ mJ/cm}$ , Pulsdauer  $t_1 = 23 \text{ ns}$ , Bestrahlungsdauer  $t_2 = 8 \text{ min}$ . Die Abscheidung erfolgt auf einem Siliciumsubstrat, wobei das Substrat Umgebungstemperatur aufweist.

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 385 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,362 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,469).

## Beispiel 3

### Bestrahlung eines Siloxans

#### 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan der Struktur

wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 5 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht parallel zum Substrat, wobei der Fokus - in Strahlrichtung gesehen - kurz vor oder nach dem Substrat liegt. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20 \text{ Hz}$ , mittlere Energie  $E = 6,3 \text{ mJ}$ , Pulsdauer  $t_1 = 23 \text{ ns}$ , Bestrahlungsdauer  $t_2 = 33 \text{ min}$ . Die Abscheidung erfolgt auf einem Quarzsubstrat bei einer Substrattemperatur von  $150 \text{ DEG C}$ .

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 104 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,542 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,518).

Vergleichbare Ergebnisse werden auch erhalten, wenn Hexamethyldisiloxan oder 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als Ausgangsmaterial verwendet wird.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Claims

1. Verfahren zur Erzeugung dünner siliciumhaltiger organischer Schichten aus der Gasphase auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass organische Reste enthaltende Silane, Alkoxysilane oder Siloxane in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck mittels Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge  $< 400 \text{ nm}$  einer photochemischen Reaktion unterworfen werden, wobei die Impulsdauer  $10 \text{ ps}$  bis  $1 \text{ ms}$ , die Impulsfrequenz  $1$  bis  $300 \text{ Hz}$  und die mittlere Energiedichte mindestens  $1 \text{ mJ/cm}$  beträgt und die Bestrahlung mit einem oder mehreren Impulsen erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Silane der Struktur  $R_n \text{ min SiR}_{4-n}$  eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:  $R = H, CH_3, CH=CH_2$  oder  $(CH_2)_3-X$ ,

$R \text{ min } = C_6H_5$  und  
 $n = 1, 2$  oder  $3$ .

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane der Struktur  $R_n \text{ min Si(OR)}_{4-n}$  eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:  $R = CH_3, C_2H_5$  oder  $C_6H_5$ ,  
 $R \text{ min } = H, CH_3, C_2H_5, CH=CH_2, (CH_2)_3-X$  oder  $C_6H_5$ ,

$n = 1, 2$  oder  $3$ ,  
 wobei wenigstens ein Phenylrest ( $C_6H_5$ ) vorhanden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siloxane der Struktur eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:

$R = CH_3$ ,  
 $R \text{ min } = CH_3$  oder  $C_6H_5$  und  
 $n$  bzw.  $m @ 0$ .

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Impuls laserstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 190 und 300 nm verwendet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die photochemische Reaktion in einer Argonatmosphäre durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die photochemische Reaktion bei einem Druck  $< 10$  mbar durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Impuls laserstrahlung im wesentlichen parallel zum Substrat geführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine Maske bestrahlt wird.

10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten dünnen Schichten als Membranschichten für die Sensorik.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**